

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—149402

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和56年(1981)11月19日

C 08 F 2/50

6505—4 J

C 08 G 14/00

6946—4 J

59/68

2102—4 J

// C 08 J 5/24

7415—4 F

C 09 J 3/16

7016—4 J

G 03 C 1/68

6791—2 H

H 05 K 3/00

6819—5 F

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 24 頁)

⑭ 光重合性組成物およびその重合法

ビー 2 5 デイーエス・ステイ  
ブルフオード・チャーチストリ  
ート 18

⑯ 特 願 昭56—33060

⑰ 出 願 昭56(1981)3月7日

⑱ 出 願 人 チバ・ガイギー・アクチエンゲ

優先権主張 ⑲ 1980年3月7日 ⑳ イギリス

ゼルシャフト

(GB) ㉑ 8007893

スイス国バーゼル市クリベック

㉒ 発 明 者 ジョージ・エドワード・グリーン

ストラッセ 141

ン

㉓ 代 理 人 弁理士 尊優美 外 1 名

イギリス国ケンブリッジ・シー

最終頁に続く

## 明 細 書

式 VI :

## 1. 発明の名称

光重合性組成物およびその重合法

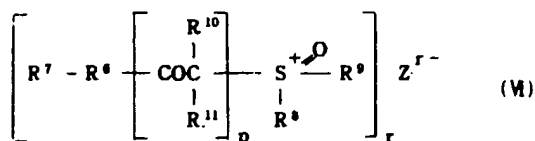
## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) カチオン触媒の影響下に高分子量物質に

変換可能な化合物または化合物の混合物、お

よび

(b) 有効量の式 V :



(式中、

p は零または 1 を表わし、

R<sup>8</sup> は炭素原子数 4 乃至 25 のアリーレン基ま

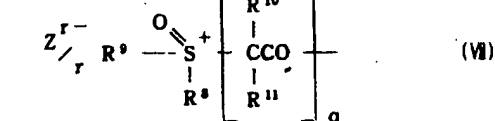
たはアラルキレン基であつて、もし p が零

を表わす場合には式中の硫黄原子に、そし

てもし p が 1 を表わす場合には式中のカル

ボニル基の炭素原子に、自身の炭素原子を

介して直接連結している基を表わし、

R<sup>7</sup> は水素原子または

で表わされる基を表わし、

R<sup>8</sup> は炭素原子数 1 乃至 18 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 6 のアルケニル基、炭素原子数 3 乃至 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 乃至 8 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 4 乃至 24 のアリール基または炭素原子数 5 乃至 16 のアラルキル基を表わし、

R<sup>9</sup> は R<sup>8</sup> と同じ意味を持つか、または炭素原子数 2 乃至 6 のジアルキルアミノ基を表わすか、またはもし R<sup>8</sup> が上記アルキル基を表わす場合には炭素原子数 4 乃至 8 のアリールアミノ基を表わし、

R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立に R<sup>8</sup> と同じ意味を持つか、またはそれぞれ水素原子を表わ

し、

$r$  は 1, 2 または 3 を表わし、

$Z^{r-}$  はプロトン性の酸の  $r$  - 価の陰イオンを表わし、

$q$  は  $p$  が零を表わす場合には零を表わすか、または  $p$  が 1 を表わす場合には零または 1 を表わす。) )

で表わされるスルホキソニウム塩を含む組成物。

- (2)  $R^q$  が炭素原子数 6 乃至 11 のホモ環状アリレン基またはアラルキレン基を表わす特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
- (3)  $R^q$  と  $R^q$  がそれぞれ炭素原子数 1 乃至 12 のアルキル基を表わす特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
- (4)  $R^q$  と  $R^q$  がそれぞれ炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基を表わすか、またはそれぞれ炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基 1 個または 2 個で、またはそれぞれ炭素原子数 1 乃至 4 のアルコキシ基 1 個または 2 個で、または 1 個または

スフエート、ジメチルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフエート、1, 4-ビス(1-オキシ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート、(ジメチルアミノ)ジフェニルスルホキソニウム テトラフルオロボレート、(ジエチルアミノ)ジフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフエート、1, 4-ビス(1-オキシ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート、ドデシルメチルベンジルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフエート、トリフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフエート、ジメチルフエニルスルホキソニウム ベルクロレート、ジメチルフエナシルスルホキソニウム クロリド、1, 4-ビス(1-オキシ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジクロ

2 個のフッ素原子、塩素原子または臭素原子で単数もしくは複数の環が置換されていて、フェニル基またはナフチル基を表わす特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

- (5)  $Z^{r-}$  が  $Cl^-$  基、 $Br^-$  基、 $NO_3^-$  基、 $HSO_4^-$  基、 $C_2O_4^{2-}$  基、 $H_2PO_4^-$  基、 $SO_4^{2-}$  基、 $PO_4^{3-}$  基または

式 K :



(式中、

$M$  はボウ素原子、ビスマス原子、アンチモン原子、ヒ素原子またはリン原子を表わし、 $X$  はフッ素原子または塩素原子を表わし、 $n$  は 4, 5 または 6 を表わすが、但し  $M$  の価数より 1 だけ大きい数を表わす。)

で表わされる陰イオンを表わす特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

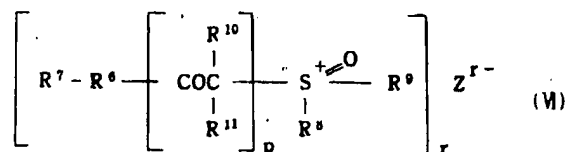
- (6) (b) がジメチルフエニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフエート、ジメチルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホ

リド、またはトリス(ジメチルフエナシルスルホキソニウム)ホスフエートである特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

- (7) (a) が 1, 2-エポキシド、ビニル単量体またはブレ重合体、アミノプラスト、またはフェノプラストである特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
- (8) (a) がエポキシド樹脂またはフェノールとアルデヒドから製造したレゾール樹脂である特許請求の範囲第 7 項記載の組成物。
- (9) (a) の 100 重量部当り 0.1 乃至 7.5 重量部の (b) を含む特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
- (10) 硬化必要量のエポキシド樹脂またはレゾール樹脂のための潜熱硬化剤をも含む特許請求の範囲第 8 項記載の組成物。
- (11) (a) カチオン触媒の影響下に高分子量物質に変換可能な化合物または化合物の混合物および

(b) 有効量の

式：



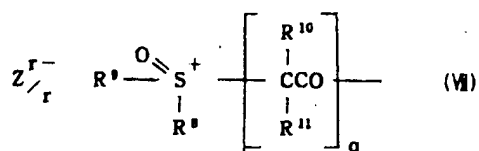
(式中、

p は零または 1 を表わし、

R<sup>8</sup> は炭素原子数 4 乃至 25 のアリーレン基またはアラルキレン基であつて、もし p が零を表わす場合には式中の硫黄原子に、そしてもし p が 1 を表わす場合には式中のカルボニル基の炭素原子に、自身の炭素原子を介して直接連結している基を表わし、

R<sup>7</sup> は水素原子または

式：



で表わされる基を表わし、

R<sup>9</sup> は炭素原子数 1 乃至 18 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 6 のアルケニル基、炭素原

子数 3 乃至 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 乃至 8 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 4 乃至 24 のアリール基または炭素原子数 5 乃至 16 のアラルキル基を表わし、

R<sup>9</sup> は R<sup>8</sup> と同じ意味を持つか、または炭素原子数 2 乃至 6 のジアルキルアミノ基を表わすか、またはもし R<sup>9</sup> が上記アルキル基を表わす場合には炭素原子数 4 乃至 8 のアリールアミノ基を表わし、

R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立に R<sup>8</sup> と同じ意味を持つか、またはそれぞれ水素原子を表わし、

r は 1, 2 または 3 を表わし、

Z<sup>r-</sup> はプロトン性の酸の r-価の陰イオンを表わし、

q は p が零を表わす場合には零を表わすか、または p が 1 を表わす場合には零または 1 を表わす。) )

で表わされるスルホキソニウム塩を含む組成

物に化学線照射する事を特徴とする、カチオン触媒の影響下に高分子量物質に変換可能な化合物または化合物の混合物を高分子量物質に変換する方法。

- (12) 組成物が、(a) がエポキシド樹脂またはフェノールとアルデヒドから製造したレゾール樹脂であり、そしてこれらの樹脂のための硬化剤を硬化必要量含む組成物であり、該組成物の照射生成物をさらに加熱してエポキシド樹脂またはレゾール樹脂を架橋させる特許請求の範囲第 11 項記載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明はカチオン重合性物質とスルホキソニウム塩とを含む組成物に関し、更にまた化学線照射による上記組成物の重合、このようにして得られた重合生成物を硬化剤の存在下に熱により必要に応じて更に架橋する事、および上記組成物を印刷板、プリント配線および強化複合材料の表面被覆材および接着材として使用する事に関する。

多くの理由から化学線照射により有機物質の重合を誘導する事は好ましい事である。例えば光重合法を採用する事により毒性、引火性および大気汚染の危険を持つ有機溶媒の使用をさける事が出来、また溶媒回収のコストが不要となる。光重合により樹脂組成物を一定の面積範囲に限って不溶化する事が可能である。すなわち、照射した部分のみを不溶化する事によりプリント配線および印刷板の製造が可能となり、また必要な場所に限って基質を接着する事が可能となる。更に、製造過程において照射法は加熱およびそれに続く冷却段階を含む方法より迅速な事が多い。

ある種の芳香族ジアゾニウム塩は化学線照射を行つた場合に分解すること、およびもしその塩をカチオン重合性物質と混合した場合、照射によりその場で生ずるルイス酸が重合を誘発する事が数年来知られている(例えばイギリス特許第 1321263 号明細書参照)。このジアゾニウム塩によれば、化学線照射を使用する事で重

合過程における熱の使用に関連する不利益を克服出来るが、しかしながらこのジアゾニウム塩は未だ完全に満足すべき物ではない。ジアゾニウム塩とカチオン重合性物質の混合物のポットライフは特に昼光下で非常に短い事が多く、また第2にルイス酸触媒の生成中に窒素ガスが発生し、このガス発生のために上記触媒を使用する方法の範囲が限られてくる。

このため、照射による酸触媒生成時に窒素が発生しないようなものでこのジアゾニウム塩を置き換える試みが多くなされてきた。特に硫黄のオニウム塩およびヨードニウム塩について研究がなされてきた。

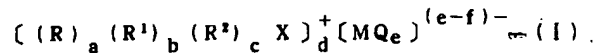
このようにして最近イギリス特許第1516511号明細書およびそれに相当するアメリカ特許第4058401号明細書において、モノ-1, 2-エポキシド、エポキシド樹脂(すなわち平均1個以上の1, 2-エポキシド基を持つ物質)またはそれらの混合物は、照射エネルギーを与えた際にブレンステッド酸触媒が遊離される事により、

金属原子またはメタロイドを表わし、  
Qはハロゲンラジカルを表わし、  
aは0, 1, 2または3を表わし、  
bは0, 1または2を表わし、  
cは0または1を表わし、その際、  
a + b + cの合計は3またはXの価数に等しく、  
dは(e - f)を表わし、  
fはMの価数であつて2乃至7の整数を表わし、  
eはfより大きく、そして8までの整数を表わす。)で表わされるもののみである。

その直ぐ後で、同一出願人はイギリス特許第1518141号明細書および相当するアメリカ特許第4058400号明細書において、ビニル単量体、ビニルプレ重合体、環状エーテル、環状エステル、環状スルフィド、環状アミンおよび有機シリコン環状物から選ばれた、全く1, 2-エポキシド基を持たない単量体性またはプレ重合体性のカチオン重合性有機物質も上記第ⅧA族元素の照射感受性オニウム塩の有効量の存在下に照射エネルギーを作用させる事により重合可能な

上記エポキシド(またはポリエポキシド)の重合または硬化を行うに十分な量の照射感受性の酸素、硫黄、セレンまたはテルルの芳香族オニウム塩の存在下で、重合または硬化し得る事が明らかとなつた。

上記明細書に記載されているこのような塩は式I:



(式中、

Rは一価の芳香族基を表わし、

R<sup>1</sup>はアルキル基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、

R<sup>2</sup>は複素環または融合環状構造を形成する多価脂肪族または芳香族基を表わし、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表わし、

Mはアンチモン、鉄、スズ、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコン、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガ、ホウ素、リンまたはヒ素のような

ことを示している。この明細書においても、開示されているオニウム塩は上記の式Iで表わされるものと同様のもののみである。

更に最近になつて、同一出願人はアメリカ特許第4102687号明細書において、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂およびフェノール-ホルムアルデヒド樹脂は第ⅧA族元素のオニウム塩の存在下に紫外線照射により硬化開始が可能であり、この硬化は加熱によつて完結することを示している。ここにおいても式Iで表わされるオニウム塩のみが記載されている。

これに続いて同一出願人が報告した硫黄のオニウム塩に関する記載はスルホニウム塩に限られている。

すなわち、イギリス特許第1535492号明細書にアリアルスルホン酸、ハロアリアルスルホン酸、アルキルスルホン酸およびハロアルキルスルホン酸の照射感受性スルホニウム塩を、エポキシド樹脂、ビニル単量体およびプレ重合体、環状有機エーテル、環状有機エステル、環状有機スルフィド、環状アミンおよび環状有機シリ

コン化合物のカチオン重合に使用することが記載されている。

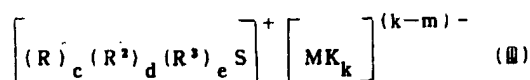
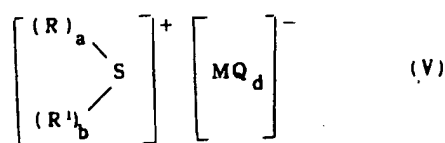
同じ出願人のアメリカ特許第4139385号明細書において、ポリチオールによるポリオレフィンの硬化にスルホニウムおよびその他の塩を使用する事が記載されている。この記載によれば、ジアリルフタレート、ジアリルマレエートまたはトリアリルシアヌレートのようなポリエチレン性不飽和化合物をトリメチロールプロパントリチオグリコレートまたはペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)のようなポリチオールおよび例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートまたはトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレートと混合し、次いで紫外線照射を行う。触媒として使用されている塩は全て式Ⅱ、ⅢまたはⅣ：



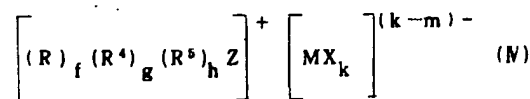
または

bは0または1を表わし、その際、  
a+bは2またはヨウ素の価数を表わし、  
cは0または3を表わし、  
dは0または2を表わし、  
eは0または1を表わし、その際、  
c+d+eは3または硫黄の価数を表わし、  
fは0乃至4の整数を表わし、  
gは0、1または2を表わし、  
hは0、1または2を表わし、その際、  
f+g+hは4またはZの価数を表わし、  
jはk-mを表わし、  
mはMの価数であつて、2乃至7を表わし、  
kは1より大であるが8より大でない整数を表わす。)で表わされるものである。

同じ出願人の西ドイツ公開特許第2833648号明細書には、式Ⅴ：



または



(式中、

Rは一価の芳香族基を表わし、

R<sup>1</sup>は二価の芳香族基を表わし、

R<sup>2</sup>は複素環または融合環状構造を形成する多価の脂肪族または芳香族基を表わし、

R<sup>4</sup>はアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、

R<sup>5</sup>は芳香族、複素環または融合環状構造を形成する多価の基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

Xはハロゲン<sup>ラジカル</sup>基を表わし、

Zは窒素原子、リン原子、ヒ素原子、ビスマス原子またはアンチモン原子を表わし、

aは0または2を表わし、

(式中、

Rは置換されていてもよい炭素原子数6乃至13の芳香族炭化水素基もしくは複素環基を表わし、

aは1または3を表わし、

bは0または1を表わし、

Sは3の原子価を持ち、この価はRのみまたはRとR<sup>1</sup>の組合せによつて満たす事が出来、

Mは金属またはメタロイド原子を表わし、

Qはハロゲンラジカルを表わし、

dは4、5または6を表わす。)で表わされるトリアリールスルホニウム塩が、グリンジリアクリレートのような1,2-エポキシド基またはエポキシド樹脂とメチルメタクリレート、ポリエステルまたはスチレンのような脂肪族性の不飽和物質との混合物を含む脂肪族性の不飽和組成物を照射により硬化開始するために使用出来ると記載されている。

同じ出願人のアメリカ特許第4136102号明細書において、ヘキサフルオロホスフエート、ヘ

キサフルオロアルセネートまたはヘキサフルオロアンチモネート陰イオンを含む種々のスルホニウム塩およびそれをエポキシ樹脂の硬化に使用することが記載されている。また、これらが種々の特定されない環状有機化合物および環状有機シリコン化合物の重合にも有用であることが記載されている。

同じ出願人の西ドイツ公開特許第2730725号明細書において芳香族オニウム塩によるポリビニルアセタールを含むエポキシ樹脂組成物の光誘発硬化が記載されている。ここで示されている硫黄のオニウム塩は前記式Iで表わされるもののみである。

同じ出願人のアメリカ特許第4081276号明細書においては、光開始剤の層に照射エネルギーを与え、次いでカチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂と接触させることよりなるフォトレジスト像の形成法、特にプリント配線製造の方法が記載されている。ここで示されているオニウム塩は同様に式Iで表わされるもののみで

であるかまたはハロニウム塩である芳香族複素塩光開始剤

を含む光硬化性液体組成物を記載している。アメリカ特許第4069054号明細書にこの第二の出願人がもうひとつ記載しているものはカチオン重合性単量体、芳香族スルホニウム化合物および芳香族第三アミン、芳香族第三ジアミンまたは芳香族多環状化合物を増感剤として含む光重合性組成物に関する。

芳香族スルホニウム塩、すなわちトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートは、従来エポキシ樹脂の光重合に商業上使用されている。

本発明者等はカチオン重合性物質がある種の芳香族スルホキソニウム塩により光重合され得るという驚くべき事を見出した。

公知のスルホニウム塩が熱硬化または熱重合用触媒であることは知られている。しかしながら、本発明の組成物のスルホキソニウム塩は、化学線照射なしに加熱しても、カチオン触媒の

ある。

別の出願人によるベルギー特許第845746号明細書において、1分子当たり1.5より多いエポキシド基に相当するエポキシド性官能基を持つ化合物と少なくとも1個のヒドロキシ性官能基を持つ化合物を含む混合物を芳香族スルホニウム塩または芳香族ヨードニウム塩触媒を使つて光重合させる事が記載されている。

この第二の出願人はアメリカ特許第4090936号明細書において、

- (a) 平均約1から1.3の範囲のエポキシド基を持つ有機化合物、
- (b) (a)の重量に対して約3ないし50重量%の、(a)と相溶性を有し、約-20℃乃至105℃の範囲のガラス転移温度を有する、アクリレート単量体もしくはメタクリレート単量体少なくとも1種から誘導された重合体、スチレンとアリルアルコールとの共重合体およびポリビニルブチラール重合体から選ばれる有機重合体、および
- (c) 第VA族または第IVA族元素のオニウム塩

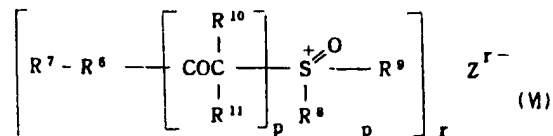
影響下に高分子量物質に変換し得る化合物に対してほとんどまたは全く効果を持たない。例えば、ジメチルフェナジルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート2重量部とエポキシド樹脂(2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン)100重量部を含む組成物は150℃で48時間加熱してもゲル化しなかつた。これは、本発明の組成物が、化学線照射から保護すると、望ましい長期間のポットライフを持つことを意味する。

触媒としてスルホニウム塩を含む公知の組成物と異つて、本発明の組成物は照射の際に不快な臭気を持つメルカプタンが遊離されない。

本発明者等は、更に、アメリカ特許第4102687号明細書の記載から予測される事とは反対に、尿素-ホルムアルデヒド樹脂が本発明の組成物に使用するスルホキソニウム塩の存在下に照射することにより、熱を加える必要もなく硬化し得る事を見出した。

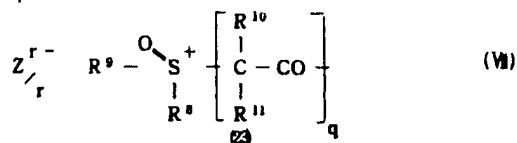
従つて、本発明は

- (a) カチオン触媒の影響下に高分子量物質に変換可能な化合物または化合物の混合物、および
- (b) 有効量の
- 式 VI :



(式中、  
 $p$  は零または 1 を表わし、  
 $R^6$  は炭素原子数 4 乃至 25 のアリーレン基またはアラルキレン基であつて、もし  $p$  が零を表わす場合は式中の硫黄原子に、そしてもし  $p$  が 1 を表わす場合には式中のカルボニル基の炭素原子に、自身の炭素原子を介して直接連結している基を表わし、  
 $R^7$  は水素原子または

式 :



わす。)

で表わされるスルホキソニウム塩を含む組成物を提供するものである。

本発明はさらに、本発明の上記組成物に化学照射する事を特徴とする、カチオン触媒の影響下に高分子量物質に変換可能な化合物または化合物の混合物を高分子量物質へ変換する方法を提供するものである。

式 VI において、 $R^6$  はホモ環状または複素環状アリーレン基またはアラルキレン基を表わし、 $R^8$  と  $R^9$  はホモ環状または複素環状アリアル基またはアラルキル基を表わしてよく、また  $R^8$  はホモ環状または複素環状アリアルアミノ基を表わしてもよい。「複素環状アリアル」、「複素環状アリーレン」または「複素環状アラルキレン」とは芳香族化合物の環の少くとも 1 個の  $-\text{CH}_2-$  基または  $-\text{CH}=\text{}$  基が炭素以外の原子、通常窒素原子、酸素原子または硫黄原子によつて置換されている芳香族基を意味する。複素環状アリアル基の例は 2-フリール基および 2-ビリジル

で表わされる基を表わし、

$R^8$  は炭素原子数 1 乃至 18、望ましくは 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 6 のアルケニル基、炭素原子数 3 乃至 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 乃至 8 のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数 4 乃至 24 のアリール基または炭素原子数 5 乃至 16 のアラルキル基を表わし、

$R^9$  は  $R^8$  と同じ意味を持つか、または炭素原子数 2 乃至 6 のジアルキルアミノ基を表わすか、またはもし  $R^8$  が上記アルキル基を表わす場合には炭素原子数 4 乃至 8 のアリアルアミノ基を表わし、

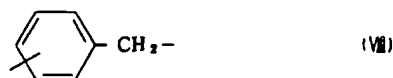
$R^{10}$  および  $R^{11}$  はそれぞれ独立に  $R^8$  と同じ意味を持つか、またはそれぞれ水素原子を表わし、  
 $r$  は 1, 2 または 3 を表わし、

$Z^{r-}$  はプロトン性、望ましくは無機の酸の  $r$ -価の陰イオンを表わし、

$q$  は  $p$  が零を表わす場合には零を表わすか、または  $p$  が 1 を表わす場合には零または 1 を表

基であり、複素環状アリーレン基の例はフラン-2, 4-ジイル基およびビリジシ-2, 6-ジイル基である。

$R^8$  は炭素原子数 6 乃至 25 のホモ環状基、例えば、アントリーレン基、フェナントリーレン基またはフルオレニレン基を表わす事が望ましいが、好ましくは、炭素原子数 6 乃至 11 のホモ環状アリーレン基またはアラルキレン基、特にフェニレン基またはナフチレン基または式 VIII:



で表わされるフェニレンメチレン基またはキシレン基を表わすが、これらの基の単数または複数の環は、それぞれ炭素原子数 1 乃至 4 の 1 個または 2 個のアルキル基により、またはそれぞれ炭素原子数 1 乃至 4 の 1 個または 2 個のアルコキシ基により、または 1 個または 2 個の塩素原子、臭素原子またはフッ素原子により置換されていてもよい。

$R^{10}$  および  $R^{11}$  はそれぞれ水素原子を表わすこ

とが望ましい。

$Z^{-}$  は、例えば、 $CH_3SO_3^{-}$  基、 $C_6H_5SO_3^{-}$  基、 $P-CH_2C_6H_4SO_3^{-}$  基、 $CF_3SO_3^{-}$  基または  $CF_3COO^{-}$  基を表わすが、好ましくは  $Cl^{-}$  基、 $Br^{-}$  基、 $NO_3^{-}$  基、 $HSO_4^{-}$  基、 $HSO_3^{-}$  基、 $C_2O_4^{-}$  基、 $H_2PO_4^{-}$  基、 $SO_4^{--}$  基、 $PO_4^{--}$  基または式 X :



(式中、

M は金属またはメタロイド原子を表わし、  
X はハロゲン原子、望ましくはフッ素原子または塩素原子を表わし、

n は 4、5 または 6 であつて、但し M の価数より 1 だけ大きい数を表わす。)

または、

式 X :



で表わされる陰イオンを表わし、

M はホウ素原子またはヒュマス原子、特にアンチモン原子、ヒ素原子またはリン原子を表わす事が望ましい。従つて、 $MX_n^{-}$  で表わされる陰

イオンは例えばヘキサクロロビスマセートまたはテトラフルオロボレートであり、最も望ましくは  $PF_6^{-}$  基、 $SbF_6^{-}$  基または  $AsF_6^{-}$  基である。  
好適なスルホキソニウム塩の例はジメチルフェニルスルホキソニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニルスルホキソニウム、ペルクロレート、ジメチルフェナシルスルホキソニウム、ヘキサフルオロホスフェートおよびその相当するヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェナシルスルホキソニウム、クロリド、ジフェニルフェナシルスルホキソニウム、ヘキサフルオロホスフェート、1, 4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン、ジヘキサフルオロアーセネートおよびその相当するジヘキサフルオロアンチモネート、1, 4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン、クロリド、(ジメチルアミノ)ジフェニルスルホキソニウム、テトラフルオロボレート、(ジエチルアミノ)ジフェニルスルホキソニウム

(式中、

$R^0$  乃至  $R^{11}$ 、 $MX_n^{-}$  および  $Z^{-}$  は前に示した意味を表わす。)

で表わされる塩は新規物質である。

式 VI で表わされるスルホキソニウム塩はいくつかの方法で調製され得る。

1.) 式 VI において、p と q がそれぞれ零を表わし、 $R^0$  がアリーレン基を表わし、 $R^7$  が水素原子を表わし、 $R^8$  が上記のようなアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基またはアラルキル基を表わし、 $R^9$  が前に示した意味を表わすようなものは、

式 XN :

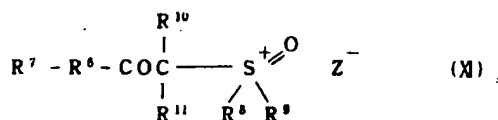


で表わされるアリーレン基含有スルホキソニウムと、 $R^0$  がアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基またはアラルキル基を表わす式  $R^0I$  のヨウ素化合物との反応

本発明の組成物は(a)の 100 重量部につき、0.1 乃至 7.5、特に 0.5 乃至 5.0 重量部の(b)を含む事が望ましい。

式 VI で表わされる塩のうち、

式 XI、XII または XIII



または



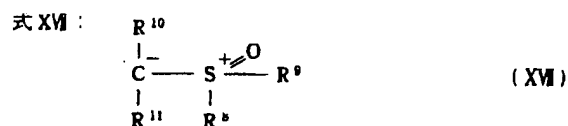
または



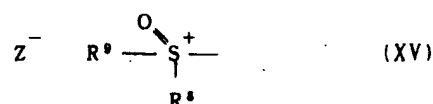


によつて得られる。アリール基含有スルホキシドの場合はこのような直接的 S-アルキル化反応は行い得ない事が判つており、エム・コバヤシ等、「ブルチン・オブ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン」1972年、45巻、3703-6頁(M. Kobayashi et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, 3703-6)およびケー・カミヤマ等、同誌1973年、46巻、2255-6頁(K. Kamiyama et al., ibid., 1973, 46, 2255-6)に記載されているトリ-ヨウ化水銀塩を形成させる方法を介することが必要である。このトリ-ヨウ化水銀は、ヘキサフルオロリン酸銀との複分解により直接的に、または過塩化銀との複分解に次いでヘキサフルオロリン酸カリによるスルホキシニウム ベルクロレートの複分解により間接的に、例えばヘキサフルオロホスフェートに転化する事が出来る。

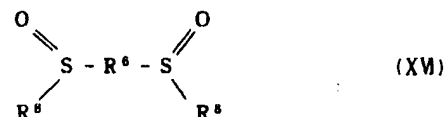
2) p と q がそれぞれ零を表わし、R<sup>7</sup> が式 XV :



で表わされるスルホキシニウム イリドと反応させ、次いで、もし R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> のうちの少くともひとつが水素原子を表わす場合には、プロトン性の酸: HZ、により中和すればよい(アメリカ特許第3442901号明細書参照)。酸無水物: HR<sup>6</sup>CO-O-COR<sup>6</sup>H、もアシル化剤として使用し得る。すなわち、下記反応式で示す如く、2モルのジメチルスルホキシニウムメチリド(XVII)とベンゾイルクロリド(XX)との反応でジメチルスルホキシニウムフェナシル イリド(XX)が得られ、これを塩化水素で中和する事によりジメチルフェナシルスルホキシニウム クロリド(XXII、Z=Cl)が得られ、代りにヘキサフルオロリン酸またはテトラフルオロホウ酸によつて中和すれば、相当するヘキサフルオロホスフェート(XXII、Z=PF<sub>6</sub>)またはテトラフルオロボレート(XXII、Z=BF<sub>4</sub>)が得られる。ヘキ



で表わされる基を表わし、R<sup>9</sup>がアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基またはアラルキル基を表わし、R<sup>8</sup>がアリーレン基を表わし、R<sup>8</sup>が前に示した意味を表わすようなビス-スルホキシニウム塩は式 XM :

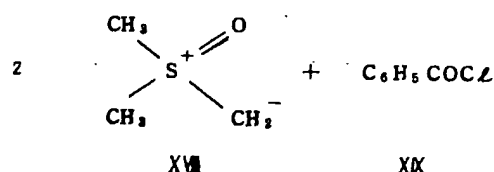


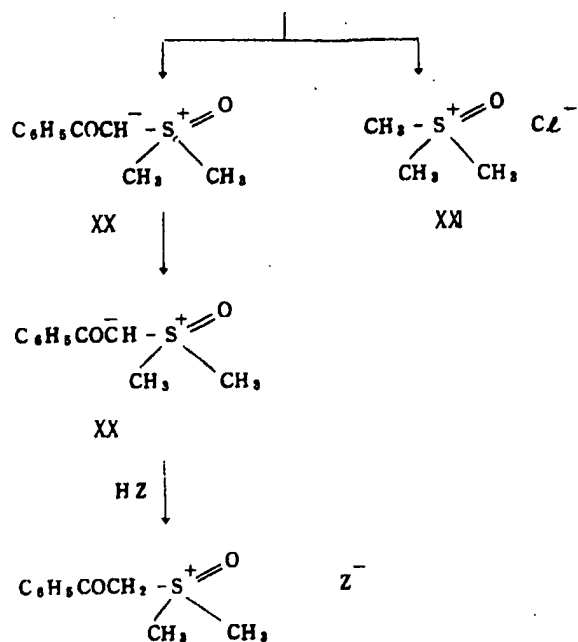
で表わされるビス-スルホキシドから同様の方法で得る事が出来る。

3) p が 1 を表わし、q が零を表わし、R<sup>6</sup>がアリーレン基を表わし R<sup>7</sup>が水素原子を表わすような式 VI で表わされるモノスルホキシニウム塩を調製するためには、ベンゾイルクロリドまたは p-トルオイルクロリドのようなアロイルクロリド: HR<sup>6</sup>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を

サフルオロホスフェートおよびそれと類似の塩、例えばヘキサフルオロアルセネート(XXII、Z=PF<sub>6</sub>またはAsF<sub>6</sub>)はクロリド(XXII、Z=Cl)の複分解によつても得る事が出来る。

もし R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> のうちのひとつが水素原子を表わす場合には、イリドとともに、スルホキシニウム塩が副生成物として形成される。すなわち、イリド(XX)の形成において、トリメチルスルホキシニウムクロリド(XXI)が副生成物として得られる。この例におけるように、副生成物がアリール基を含まない場合、この副生成物は光重合剤として効果がない。しかしながら、一般にこれは光重合を阻害しない。しかしながら、もし望むならば例えばこの副生成物をアセトン中に抽出する事により目的のアラシルスルホキシニウム塩から分離してもよい。

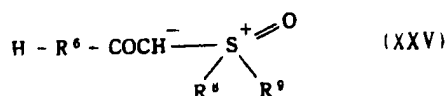




2モルのジメチルスルホキシニウム、メチリド (XXI) と無水安息香酸との反応によりジメチルスルホキシニウムフエナシル イリド (XX) とトリメチルスルホキシニウム ベンゾエート

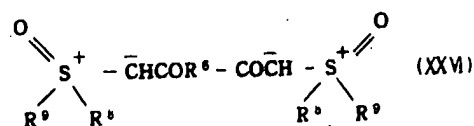
で表わされるビス (α-ジアゾ) 化合物を、エム、タケバヤシ等、「ケミストリー・レターズ」、1973年、809-12頁 (M. Takebayashi et al., Chemistry Letters, 1973, 809-12) の記載のように、銅アセチルアセトネートの存在下に、適当には1または2モルの式:  $\text{R}^6\text{H}^9\text{SO}$  で表わされるスルホキシンドと反応させ

式 XXV :



で表わされるイリドまたは

式 XXVI :



で表わされるビス-イリドを形成させて、これらをプロトン性の酸: HZ により処理すればよい。  
4.) p および q が零を表わし、 $\text{R}^6$  がアリーレン基を表わし、 $\text{R}^8$  がジアルキルアミノ基を表わすよ

の混合物が得られる。このイリドはこのベンゾエートから分離し、塩化水素による中和によつて同様にクロリドに転化してよい。

4.) p が1を表わし、q が零または1を表わし、 $\text{R}^6$  がアリーレン基を表わし、 $\text{R}^7$  が式 VII で表わされる基を表わすような式 VI で表わされるビス-スルホキシニウム塩は、式 XVII で表わされるスルホキシニウム イリドと式:  $\text{C}_2\text{LOR}^6\text{COC}_2\text{L}$  で表わされるアロイレン ジクロリドから同様の方法で得る事が出来る。

5.) p が1を表わし、q が零または1を表わし、 $\text{R}^6$  がアリーレン基を表わし、 $\text{R}^{10}$  と  $\text{R}^{11}$  がそれぞれ水素原子を表わすような式 VI で表わされるモノスルホキシニウム塩またはビス-スルホキシニウム塩を調製するためには、

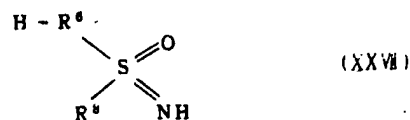
式 XXIII :



で表わされる α-ジアゾアセトフェノンまたは式 XXIV :



うな式 VI で表わされる化合物を調製するためには、エス、オエ等、「インターナショナル・ジャーナル・オブ・サルファー・ケミストリー」、パート A、1972年第2巻、49-61頁 (S. Oae et al., Int. J. Sulfur Chem. Part A, 1972, 2, 49-61) により記載された方法に従い、式 XM で表わされるアリールスルホキシンドをヒドラゾン酸で処理して式 XXVII :



で表わされる S-アリールスルホキシミンを形成させ、これを、シー、アール、ジョンソン等、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ」、1973年第95巻、7692-7700頁 (C. R. Johnson et al., J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7692-7700) により記載された方法に従い、トリエチロキシニウムヘキサフルオロホスフエートまたはトリメチロキシニウム テトラフルオロボレートのような

トリアルキルオキソニウム塩と反応させる事により直接ジアルキルアミノスルホキソニウム塩に転化する。

7) p が零を表わし、R<sup>6</sup>がアリーレン基を表わし、R<sup>7</sup>がアルキル基を表わし、R<sup>8</sup>がアリールアミノ基を表わすような式VIで表わされる化合物を調製するためには、式XNで表わされるアリールスルホキシドを適当なアレンスルホン酸と反応させる。例えば、アリールスルホキシドとトルエン-p-スルホン酸との反応でN-p-トリル-S-アリールスルホキシミンが得られ(エス. オエ等、S. Oae et al. 上記引用文中)、これを次に上記のようにトリアルキルオキソニウム塩と反応させてN-p-トリル-S-アルキルスルホキソニウム塩を得る。

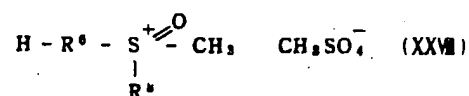
8) p と q がそれぞれ零を表わし、R<sup>6</sup>がアリーレン基を表わし、R<sup>7</sup>が水素原子を表わし、R<sup>8</sup>が前に示したと同じ意味を表わし、R<sup>9</sup>がメチル基を表わすようなものは、アメリカ特許第3196184号明細書に記載されているように、ドデシ

ものが得られないか、または取扱い難い場合には、ヘキサフルオロホスフエートやヘキサフルオロアンチモネートのような塩は、相当するクロリド(塩化物)または他の適当な塩の複分解によつてつくつてよい。例えば、ジフェニルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフエートは、該ホスフエートに相当する塩化物の水溶液にヘキサフルオロリン酸カリウムの水溶液を加えて沈殿させる事によつて得られる。ヘキサフルオロアンチモネートは、固体のヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムまたはカリウムをスルホキソニウムクロリドの水溶液に加える事によつて得られる。もしヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムまたはカリウムを最初に水に溶解して加水分解させると、分離される生成物はヒドロキソペンタフルオロアンチモネート( $MX_n^- = SbF_5(OH)^-$ )である。

成分(a)は例えばオキセタン、チーイランまたはテトラヒドロフランであつてよい。望ましく

ルベンジルスルホキシドまたはヘキサデシルベンジルスルホキシドのような式XNで表わされるアルキル基含有スルホキシドをジメチルスルフェートと反応させて

式XXV:



で表わされるメトスルフェートを生成させる事によつて得られる。

次いで、望むならばこのメトスルフェート陰イオンを陰イオン交換のための公知の方法により他の陰イオンで置換してよい。

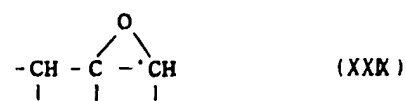
9) p が零を表わし、R<sup>7</sup>が水素原子を表わし、R<sup>8</sup>がアリーレン基を表わし、R<sup>9</sup>とR<sup>9</sup>が共にアリーレン基を表わすような式VIで表わされる塩は、相当するトリアリールスルホニウム塩を例えばm-クロロベル安息香酸で酸化する事によつて得られる。

前記したプロトン性の酸: H<sup>+</sup>Z<sup>-</sup>のうちの或る

体またはプレ重合体、アミノプラストまたはフエノプラストである。

それが1, 2-エポキシドである場合には、式VI中の(そして、もし存在するなら式VIII中の)Z<sup>-</sup>は上記のようにMX<sub>n</sub><sup>-</sup>で表わされる基またはSbF<sub>5</sub>(OH)<sup>-</sup>で表わされる基を表わさねばならない。成分(a)は、例えば、エピクロロヒドリンのようなモノ-1, 2-エポキシド、プロピレンオキシド、またはn-ブチルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテルのような一価のアルコールまたはフェノールのグリシジルエーテルであつてよい。成分(a)はまた、例えばグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのようなグリシジルエステルであつてもよい。望ましくはこの成分はエポキシド樹脂、特に酸素原子に直接結合した

式XXX:



(式中、

$R^{13}$ と $R^{14}$ はそれぞれ水素原子を表わし、その場合には

$R^{13}$ は水素原子またはメチル基を表わすか、または

$R^{13}$ と $R^{14}$ が一緒になつて $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基を表わし、

その場合には $R^{13}$ は水素原子を表わす)で表わされる基を少なくとも1個含む樹脂である。

このような樹脂の例としては、アルカリの存在下で、1分子当り2個以上のカルボン酸基を含む化合物をエピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたは $\beta$ -メチルエピクロロヒドリンと反応させる事によつて得られるポリグリシジルおよびポリ( $\beta$ -メチルグリシジル)エステルが挙げられる。このようなポリグリシジルエステルは例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、または二量体または三量体化されたリノール酸のような脂肪族ポリカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、4-メチ

ルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸、およびフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸から誘導される。その他の好適なポリグリシジルエステルはビニル酸のグリシジルエステル、特にグリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートの重合によつて得る事が出来る。

その他の例は、アルカリ性条件下、または酸性触媒存在下に続くアルカリ処理条件下で、1分子当り少なくとも2個の遊離アルコール性水酸基および/またはフェノール性水酸基を含む化合物を適当なエピクロロヒドリンと反応させる事によつて得られるポリグリシジルおよびポリ( $\beta$ -メチルグリシジル)エーテルである。このようなエーテルは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1, 2-ジオール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパ

ン-1, 3-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールおよびポリ(エピクロロヒドリン)のような非環式アルコール、レゾルシトール、キニトール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンおよび1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘクス-3-エンのような脂環式アルコール、およびN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンおよびp, p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香核を持つアルコールからつくり得る。あるいは、またレゾルシノールおよびヒドロキノンのような単核フェノール、およびビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールPとして知られる)、4, 4'-ジヒドロキシジフ

ホン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAとして知られる)、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよびホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール、フルフラールアルデヒドのようなアルデヒドと、フェノール自身または4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、4-第三ブチルフェノールのような塩素原子またはそれぞれが炭素原子数9までのアルキル基で環について置換されたフェノールから形成されるノボラックのような多核フェノールからつくり得る。

ポリ(N-グリシジル)化合物、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-メチルアミノフェニル)メタンのようなアミンのN-グリシジル誘導体、トリグリシジルイソシアヌレートおよびエチレン尿素や1, 3-プロピレン尿素のよう

ヒダントインのようなヒダントインのN, N' -ジグリシジル誘導体も使用し得る。しかしながら、一般にこれらは望ましくない。

ポリ(S-グリシジル)化合物、例えばエタン-1, 2-ジチオールやビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのようなジチオールのジ(S-グリシジル)誘導体も使用し得るが、これらもあまり望ましくない。

R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>が一緒になつて-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基を表わすような式XXVで表わされる基を持つエポキシド樹脂の例は、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテルおよび1, 2-ビス(2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタンである。

異つた種類のヘテロ原子に結合した1, 2-エポキシド基を持つエポキシド樹脂、例えばサリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステルも使用し得る。

エポキシド基のいくつかまたは全てが末端に

ル)メタンのような二価フェノールのジグリシジルエーテルおよびブタン-1, 4-ジオールのような二価脂肪族アルコールのジグリシジルエーテルであり、これらは前駆化されてよい。

望むならば、このエポキシド樹脂は多価アルコールすなわち1分子当たり少くとも2個のアルコール性、望ましくは第一アルコール性の水酸基を持つ化合物と共硬化してよい。この多価アルコールはエポキシド樹脂の1, 2-エポキシド基当たり0.5乃至1.5、特に0.75乃至1.25個のアルコール性水酸基を供給するに十分量で存在させる事が望ましい。この多価アルコールはアルコール性水酸基以外に炭素原子、酸素原子、場合によつてはエーテル酸素、アセタール基またはカルボニル基として存在する酸素原子およびハロゲン原子のみを含む事が望ましい。更に、この多価アルコールは少くとも100、特に1000以上の分子量を持つ事が望ましい。好適な多価アルコールの例はポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、

ないエポキシド樹脂、すなわちビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、4-オキサテトラシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]ウンデク-9-イルグリシジルエーテル、1, 2-ビス(4-オキサテトラシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]ウンデク-9-イルオキシ)エタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートおよびその6, 6'-ジメチル誘導体、エチレングリコールビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-8, 9-エポキシ-2, 4-ジオキサスピロ[5, 5]ウンデカンおよびエポキシド化されたブタジエンまたはステレンや酢酸ビニルのようなエチレン性化合物とブタジエンの共重合体のようなものも使用し得る。

望むならば、エポキシド樹脂の混合物を使用してよい。

本発明において使用される特に望ましいエポキシド樹脂は2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンやビス(4-ヒドロキシフェニル)

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリエピクロロヒドリン、グリセロールまたは1, 1-トリメチロールプロパンの存在下でエチレンオキシドやプロピレンオキシドまたはテトラヒドロフランの重合で得られるポリ(オキシエチレン)-、ポリ(オキシプロピレン)-、ポリ(オキシテトラメチレン)-トリオール、水酸基末端のポリカプロラクトン、ステレンとアリルアルコールの共重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、水酸基含有ポリビニルアセタールおよびセルロースの部分エステル、例えばセルロースアセテートブチレートである。

重合され得るビニル単量体およびプレ重合体にはステレン、α-メチルステレン、アリルベンゼン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキス-1-エン、N-ビニルピロリジン-2-オン、N-ビニルカルバゾール、アクロレイン、イソブレン、ブタジエン、ビベリレン、酢酸ビニル、およびイソ

ブチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、トリメチロールプロパン トリビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、エチレングリコールやポリ(オキシエチレングリコール)のビニルエーテル、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレートおよびその重合体のようなそれぞれが3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン核の部分形成するような環状ビニルエーテル基を少なくとも2個持つ環状ビニルエーテルのようなビニルエーテルが含まれる。

成分(a)として望ましいアミノプラストはアミド性またはチオアミド性の窒素原子に直接結合した式： $-\text{CH}_2\text{OR}^{16}$ で表わされる基を1分子当たり少なくとも2個含み、その際、 $\text{R}^{16}$ は炭素原子、炭素原子数1乃至4のアルキル基またはアセチル基を表わす。このようなアミノプラストの例は以下に記すアミドおよびアミド機物質のN-ヒドロキシメチル、N-メトキシメチル、N-ブトキシメチルおよびN-アセトキシメチル誘導

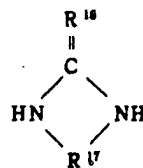
4の二価の基を表わす。)で表わされる環状尿素。

このような環状尿素の例はエチレン尿素(イミダゾリジン-2-オン)、ジヒドロキシエチレン尿素(4, 5-ジヒドロキシイミダゾリジン-2-オン)、ヒダントイン、ウロン(テトラヒドロ-オキサジアジン-4-オン)、1, 2-プロピレン尿素(4-メチルイミダゾリジン-2-オン)、1, 3-プロピレン尿素(ヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、ヒドロキシプロピレン尿素(5-ヒドロキシヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、ジメチルプロピレン尿素(5, 5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、ジメチルヒドロキシプロピレン尿素-およびジメチルメトキシプロピレン尿素-(4-ヒドロキシ-および4-メトキシ-5, 5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン)、5-エチルトリアジン-2-オン、および5-(2-ヒドロキシエチル)トリアジン-2-オンである。

体である。

# 1. 尿素、チオ尿素および

式 XXX



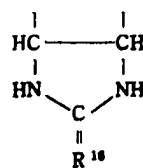
(XXX)

(式中、

$\text{R}^{16}$ は炭素原子または硫黄原子を表わし、

$\text{R}^{17}$ は

式 XXXI :



(XXXI)

で表わされる基または、メチル基、メトキシ基または水酸基によつて置換されていてもよく、また $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{O}-$ 基、または $\text{R}^{16}$ が炭素原子数4までのアルキル基かヒドロキシアルキル基を表わす式： $-\text{N}(\text{R}^{16})-$ で表わされる基によつて中断されていてもよいような炭素原子数2乃至

II. 炭素原子数4までの脂肪族一価および二価アルコールのカルバメートおよびジカルバメート、例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシ-n-プロピルおよび3-ヒドロキシ-n-プロピルカルバメート、およびエチレンおよび1, 4-ブチレンジカルバメート。

III. メラミンおよびアセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アジボグアナミンのような他のホリアミノ-1, 3-トリアジン。

望むならば、N-ヒドロキシメチル基とN-アルコキシメチル基両方、またはN-ヒドロキシメチル基とN-アセトキシメチル基両方を含むアミノプラストを使用してよい(例えば、水酸基の1乃至3個がメチル基でエーテル化されたヘキサメチロールメラミン)。

望ましいアミノプラストは尿素、ウロン、ヒダントインまたはメラミンとホルムアルデヒドとの縮合生成物、およびその縮合生成物を炭素原子数1乃至4の脂肪族一価アルコールで部分

的または完全にエーテル化した生成物である。好適なアミノプラストの具体例はヘキサメトキシメチルメラミンおよび尿素とホルムアルデヒド1.8モルの縮合生成物である。

望ましいフェノプラストはフェノールとアルデヒドからつくつたレゾールである。好適なフェノールにはフェノール自身、レゾルシノール、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、p-クロロフェノール、o-、m-およびp-クレゾール、キシレノール、p-第三ブチルフェノール、p-ノニルフェノールのようなそれぞれ炭素原子数1乃至9のアルキル基1または2個で置換されたフェノール、およびフェニル基置換フェノール、特にp-フェニルフェノールが含まれる。フェノールと縮合させるアルデヒドはホルムアルデヒドが望ましいが、アセトアルデヒドやフルフラルアルデヒドのような他のアルデヒドも使用し得る。望むならば、このような硬化性フェノール-アルデヒド樹脂の混合物を使用してよい。

光重合段階においては、200乃至600nmの波長の化学線照射を行う事が望ましい。好適な化学線照射源には炭素アーク、水銀蒸気アーク、紫外線を放射するリンを持つ蛍光灯、アルゴンおよびキセノングローランプ、タングステン燈および写真用照明燈が含まれる。この中で、水銀蒸気アーク、特に太陽燈、蛍光太陽燈およびハロゲン燈が最も好適である。露光に必要な時間は種々の因子、例えば使用した個々の重合性基質、光源の型式、照射される物質からの距離によつて異なる。好適な露光時間は光重合技術に精通した者により容易に決定される。後に記す方法におけるように、もし光重合させた生成物を未硬化状態にとどめ、次いで加熱することにより、該生成物中に混合されている熱硬化剤によつて硬化可能なようにしておく必要がある場合には、勿論、照射は熱硬化剤による光重合物の実質的な熱硬化が起る温度より低い温度で行う。

本発明の組成物は表面被覆物として使用し得

望ましいレゾールはフェノール、p-クロロフェノール、レゾルシノールまたはo-、m-またはp-クレゾールとホルムアルデヒドの縮合生成物である。

望ましくは、本発明の組成物は増感剤をも含む。適当な増感剤を導入することにより、硬化速度が更に高まり、それによつて露光時間は短時間となる事、および/または照射光源は弱くしてよい事が知られている。その上、可視光線への感受性が高まる。色素以外の増感剤、特に少くとも3個の融合したベンゼン環と約7.5 eV以下のイオン化エネルギーを持つ芳香族多環化合物がより効果的である事が知られている。このような好適な増感剤はアメリカ特許第4069054号明細書に記載され、これにはアントラセン、ルブレン、ベリレン、フェナントレン、フルオランテンおよびビレンが含まれる。

(a)の重量に基いて計算して0.1乃至2重量%、特に0.25乃至0.75重量%の増感剤を含む事が望ましい。

この組成物は銅、アルミニウム、銅、カドミウム、亜鉛紙または木のような基質に対し、望ましくは液体で適用し、照射する。マスクを通して照射を行うことにより、被覆の一部のみを重合すれば、露光されなかつた部分は溶媒で洗浄して重合しなかつた部分を除去し、光重合した不溶性の部分をその場所に残す事が出来る。このようにして、本発明の組成物は印刷板およびプリント配線の製造に使用し得る。印刷板およびプリント印刷を光重合性組成物から製造する方法は公知である(例えばイギリス特許第1495746号明細書参照)。

本発明の組成物は接着剤としても使用できる。本発明の組成物の層を少なくとも一方が化学線透過しうる（例えばガラス）二種の物体表面の間に挟み、次いで化学線照射して、所望により加熱して完全に重合させる。

本発明の組成物はシート成形用材料としての用途も含めて、繊維強化複合材料の製造にも使用できる。

本発明の組成物は、織布、不織布、一方向織物またはチョップストランドの形状であってより強化用繊維（ストランド、フィラメントおよびホイスカーを含む）、特にガラス、ホウ素、ステンレススチール、タングステン、アルミナ、炭化珪素、アスベスト、チタン酸カリウムホイスカー、ポリ（ $\alpha$ -フェニレンイソフタルアミド）、ポリ（ $p$ -フェニレンテレフタルアミド）またはポリ（ $p$ -ベンズアミド）のような芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはカーボンに対して、液状物として直接適用できる。

下層のタテ、ヨコを違えるように配列してもよい。

繊維性の複合材料とともに、別の種類の強化材、例えば金属箔（例えばアルミニウム、スチールまたはチタン）、プラスチック材料のシート（例えば芳香族もしくは脂肪族のポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、またはポリカーボネート）、またはゴム（例えばネオプレンまたはアクリロニトリルゴム）を併用してもよい。

シート成形用材料を製造するためには、本発明の組成物を、チョップストランド強化材料および任意の他の成分とともに層状にし、支持シートを通して照射する。

本発明の重合性組成物を複合材料に用いるときは、好ましくは該複合材料が重合性組成物を20ないし80重量％、そしてそれに応じて強化材料を80ないし20重量％含むような量で使用する。より好ましくは、本発明の重合性組成物は合計30ないし50重量％使用する。

本発明の組成物は、パテおよび充填材の製造

繊維強化複合材料は、有利に特<sup>は</sup>若干きつく張った光重合させた組成物のフィルム上に、強化用繊維材料をのせ、所望によりその上に第2の同様のフィルムをのせて、全体を加熱下に加圧することによってパッチ法でも製造しうる。繊維強化複合材料は、例えば強化用繊維材料を光重合させた組成物のフィルムと接触させ、次いで所望により第2の同様のフィルムを強化用繊維材料の裏面に重ね、熱および圧力を加えることによって連続法でも製造できる。より簡単には、2枚の上記フィルムを、好ましくは裏面をベルトまたは可剥性シートで支持して、同時に表面を強化用繊維材料と接触させる方法でも製造できる。2枚のフィルムを用いる時、これらは同じフィルムでも異なるフィルムでもよい。1種または1種以上の強化用繊維材料の複数層およびその間に挟んだフィルムに加圧下で加熱することにより多層複合材料を製造することもできる。強化材料として一方向繊維物を用いるときは、それらの層を重ねるときに隣接する上

にも有用である。本発明の組成物は、浸漬コーティング材として、コーティングすべき物体を液状の本発明組成物に浸漬した後取り出して、付着したコーティングを照射して光重合させることにより硬化させ、所望によりひき続き加熱する方法で使用することもできる。

本発明者等は本発明の組成物を使用して、エポキシ樹脂およびフェノブラストを2段階にわけて硬化しうることを見出した。すなわち、先ず第1に樹脂をスルホキシニウム塩およびエポキシ樹脂またはフェノブラスト用の熱活性化性増架橋剤の存在下で化学線照射して第1段階まで部分硬化させ、第2段階でこの部分硬化した組成物を加熱して熱活性化増架橋剤により硬化を完成させることができる。

したがって、液体または半液体組成物を製造し、これを照射して成形し、または基質に含浸させて固化し、次いで所望によりこの固化物を加熱して硬化を完成させることができる。

したがって、本発明の別の態様によれば、エ



ポキシ樹脂またはフェノブラストを、エポキシ樹脂またはフェノブラストの重合に有効な量の式Ⅳで表わされるスルホキソニウム塩およびエポキシ樹脂またはフェノブラスト用の潜熱硬化剤の硬化有効量の存在下で照射してB段階組成物となし、そして所望によりこの組成物を加熱して硬化を完了させる方法が提供される。

本発明のさらに別の態様は、エポキシ樹脂またはフェノブラスト、化学線照射したとき該エポキシ樹脂またはフェノブラストを架橋せしめるために有効な量の式Ⅳで表わされるスルホキソニウム塩、およびエポキシ樹脂またはフェノブラスト用の潜熱硬化剤を含む組成物にある。

エポキシ樹脂組成物のための適当な熱活性化性架橋剤は、ポリカルボン酸無水物、アミン特にエチルアミン、トリメチルアミンおよびn-オクチルジメチルアミンのような第1または第3脂肪族アミンとボロントリフルオライドまたはボロントリクロライドとの錯体および潜架橋剤として作用するボロンジフルオライドキレー

はフェノールホルムアルデヒド樹脂で含浸したガラス繊維よりなる絶縁シートで隔てられた銅製の両面印刷回路板数枚から製造されている。回路板の光重合性樹脂層に熱硬化剤を混入しない場合、熱硬化剤を回路板と互いに重なり合う絶縁層に混入し（都合良くはこの絶縁層はエポキシ樹脂またはフェノールホルムアルデヒド樹脂のプレプレグである）、該プレプレグ中に含まれる熱硬化剤を、該プレプレグが厚すぎない限り、マイグレートさせて光架橋させたエポキシ樹脂またはフェノールホルムアルデヒド樹脂の架橋を起させることもできる。この多層体を加熱および加圧して層を互いに固着させる。しかしながら、従来の光重合性材料は、銅シートとも樹脂含浸ガラス繊維シートとも強固な結合を形成し得なかった。したがって、感光性重合体が銅を被覆した状態のまま固着した多層体は本質的に弱く、使用時に剝離することがあった。したがって、通常の方法では、残存する感光性重合体は、剥離工程の後、強い酸で処理さ

ト等である。

<sup>(参考)</sup>ポリアミンおよびイミダゾールは、遊離される酸触媒と該アミンとの間に生ずる反応のためと考えられる不都合な結果を与えるので、通常は好ましくない。ジシアンジアミドは、比較的粗い粒子である限り、良好に使用できる。

レゾールのための適当な熱活性化性架橋剤はヘキサメチレンテトラミンおよびパラホルム等である。

熱硬化に必要な加熱の温度および時間、ならびに熱活性化性硬化剤の量は、常法の実験により容易に知ることができ、またエポキシ樹脂およびフェノールホルムアルデヒドレゾールの熱硬化に関して既に知られている知識から容易に予測できる。

本発明の組成物は、光重合後に熱硬化させるための基を有するので、多層印刷回路の製造に特に有用である。

従来、多層印刷回路は、一枚ずつ積み重ねられ、相互間を通常B-段階のエポキシ樹脂また

たはブラシ等の機械的手段によって除去されている。このような剝離工程は印刷回路の銅または回路が乗っているラミネート表面を損傷する危険がある。したがって、回路板を固着する前に光重合した材料を除去工程を回避しうる方法が要望されていた。本発明の組成物において、架橋しうる基が光重合後にも残存する事実、回路板を固着するとき架橋が生じ、銅板および樹脂含浸ガラス繊維基質に対して良好な接着力が生ずるので、前記の要望を満足しうるものであることを意味する。

本発明の組成物の光重合後の熱硬化を含む方法はさらにフィラメント巻きに適用できる。すなわち、繊維性強化剤の連続トウを潜熱硬化剤を含む組成物で含浸せしめ、次いで巻型またはマンドレルに巻きつけて化学線で照射する。このような繊維巻線は、一段階で固い巻線を形成した場合に比べ、より容易にマンドレルまたは巻型を取り外すことが可能な柔軟性を依然として有している。この巻線は、通常の方法で、剥離工程の後、強い酸で処理さ

て組成物を架橋させる。

さらに別の応用においては、液状の本発明組成物の層を固化するまで照射し、フィルム状接着剤とし、ついでこれを、固着すべき2表面の間に接するように挟み、全体を加熱して組成物を完全に架橋させることもできる。このフィルムは片面に、例えばポリオレフィンまたはポリエステルまたはシリコン剝離剤をコーティングしたセルロース紙よりなる可剝性裏打ちシートをつけてもよい。フィルムの表面が粘着性を有する場合、しばしば裏打ちシートをつけたものの方が取扱いが容易である。このような接着剤用フィルムは、室温では粘着性を有するが本発明の組成物を完全に硬化させるために使用する加熱条件では架橋して硬く、不溶性、不融性の樹脂になる物質で組成物のフィルムをコーティングすることにより製造することもできる。しかしながら、特に組成物の重合が進行しすぎない場合は、付加的処理をしなくてもしばしば十分な粘着性がフィルムに存在する。適する被着

ジメチルフェニルスルホキシニウム マーキュリトリヨージドをケー・リオケ (K. RyoKe) 等が同誌第49巻、第1455頁(1976年)に記載した方法で、直接もしくは過塩素酸塩(ペルクロレート)を経てヘキサフルオロホスフェートに転換することによって製造した。

すなわち、ヨードメタン200部、メチルフェニルスルホキシド20部および沃化水銀(II)21.7部の混合物を窒素雰囲気中で60時間加熱還流した。過剰のヨードメタンを減圧留去し、未反応のメチルフェニルスルホキシドはジエチルエーテル中に抽出して除去した。残された淡黄色の粉末をメタノールで再結晶して、ジメチルフェニルスルホキシニウム マーキュリトリヨージド12部を得た。この生成物の分析値は、融点137~9°C、NMRスペクトル(アセトン-d<sub>6</sub>)、4.40(S-6H)、8.22(m-5H)であった。

得られたマーキュリトリヨージド11部をアセトン100部に溶解し、ヘキサフルオロリン酸銀5部のアセトン中の溶液を滴加した。混合物を15

分間攪拌した後、沈殿した沃化水銀(II)および沃化銀を分別して除き、母液を蒸発させて所望のヘキサフルオロホスフェートを淡黄色の粉末として得た(式VIにおいて、R<sup>1</sup>=H、R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、p=0、R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>、r=1、Z<sup>+</sup>=PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の化合物)。

この生成物をメタノールから再結晶して、融点176~80°C、NMRスペクトル(アセトン-d<sub>6</sub>)、4.55(S-6H)、8.18(m-5H)の無色針状物を得た。

これらの実施例で使用したスルホキシニウム塩は次のようにして製造した：ジメチルフェニルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート

この化合物は、メチルフェニルスルホキシドを触媒としての沃化水銀(II)の存在下でS-メチル化し(エム・コバヤシ(M. Kobayashi)等、「プレティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー・ジャパン(Bull. Chem. Soc. Japan)」第45巻、第3703頁(1972年)およびケー・カミヤマ(K. Kamiyama)等、同誌第46巻、第2255頁(1973年)参照)、この

目的のヘキサフルオロホスフェートは、マーキュリトリヨージドを(前記ヘキサフルオロリン酸銀との反応に記載したように)、アセトン中の過塩素酸銀の溶液で処理してジメチルフェニルスルホキシニウム ペルクロレートに変え、このペルクロレートの水溶液をヘキサフルオロリン酸カリウムで処理することによっても製造される。

ジメチルフェニルスルホキシニウム クロリド窒素雰囲気中で、塩化ベンゾイル11.4部を10分間かけてテトラヒドロフラン中のジメチル

分間攪拌した後、沈殿した沃化水銀(II)および沃化銀を分別して除き、母液を蒸発させて所望のヘキサフルオロホスフェートを淡黄色の粉末として得た(式VIにおいて、R<sup>1</sup>=H、R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、p=0、R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>、r=1、Z<sup>+</sup>=PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の化合物)。

スルホキソニウム メチリドの 0.4 M 溶液 300 部中へ滴加した。得られた混合物を 1.5 時間攪拌し、次いで塩化水素ガスを沈殿の発生が終了するまでこの溶液中に泡立てながら吹込んだ。沈殿を浮別して集め、減圧下で乾燥して、ジメチルフェナシルスルホキソニウム クロリド (式 VI において、 $R^7=H$ ,  $R^8=C_6H_4$ ,  $p=1$ ,  $R^9=R^{10}=CH_3$ ,  $R^{11}=R^{12}=H$ ,  $r=1$ ,  $Z^+=Cl^-$  の化合物) とトリメチルスルホキソニウム クロリドとが混合した白色粉末 27.5 部を得た。

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

前記で得たジメチルフェナシルスルホキソニウム クロリドとトリメチルスルホキソニウム クロリドとの混合物の試料 27.5 部を水 150 部に溶解し、この中に攪拌しながら水 150 部中のヘキサフルオロリン酸カリウム 40 部の溶液を添加した。30 分後に沈殿した固形分を浮過して集め、水で洗い、50°~60°C で減圧乾燥した。

乾燥した固形物の試料 6 部をアセトン 20 部

で抽出した。アセトン抽出液を蒸発させて、実質的にトリメチルスルホキソニウム塩を含まない目的のジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート (式 VI において、 $R^7=H$ ,  $R^8=C_6H_4$ ,  $p=1$ ,  $R^9=R^{10}=CH_3$ ,  $R^{11}=R^{12}=H$ ,  $r=1$ ,  $Z^+=PF_6^-$  の化合物) 4 部を融点 161~3°C の淡黄色固形物として得た。メタノールで再結晶して、融点 171°C の無色板状固形物を得た。この生成物の分析値は、NMR (アセトン- $d_6$ ) 4.15 (s-6H), 6.10 (s-2H), 7.95 (m-5H); I. R. (KBr ディスク) 3020, 2690, 2920, 1675, 1590, 1330, 1310, 1230, 1190, 1035, 980, および 840  $cm^{-1}$ ; U. V. (エタノール)  $\lambda_{max}=254\text{ nm}$  であった。

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートは、塩化ベンゾイル 11.4 部を窒素雰囲気中でテトラヒドロフラン中のジメチルスルホキソニウム メチリドの 0.4 M 溶液 300 部中に 10 分間かけて滴加し、前記同様に 1.5 時間攪拌し、次いで 20 分間かけてヘキサ

フルオロリン酸ジエチルエーテル錯体 4.5 部を滴加し、さらに 1.5 時間攪拌し、沈殿を浮過して集め、減圧乾燥してトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートとジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートとの混合物 4.7 部を得、次いで目的のフェナシル化合物を前記のようにアセトン中に抽出することによっても得られる。

(ジエチルアミノ) ジフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

エス. オエ等、「インターナショナル・ジャーナル・オブ・サルファーケミストリー」・パート A, 1972 年, 第 2 巻 (I), 第 49 頁に記載された方法で、ジフェニルスルホキシド、窒化ナトリウム、およびクロロホルム中の硫酸を反応させて、S, S-ジフェニルスルホキシイミンを製造した。このスルホキシイミンを (シー. アール. ジョンソン (C. R. Johnson) 等が「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Amer. Chem. Soc.)」, 1973 年,

第 95 巻, 第 7692 頁に記載した S-エチル-S-P-トリルスルホキシイミンをトリメチルオキシニウム テトラフルオロボレートと反応させる方法によって、) トリエチルオキシニウム ヘキサフルオロホスフェートで処理して、従来知られていない (ジエチルアミノ) -ジフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート (式 VI において、 $R^7=H$ ,  $R^8=C_6H_4$ ,  $p=0$ ,  $R^9=(C_2H_5)_2N$ ,  $R^{10}=C_6H_5$ ,  $r=1$ ,  $Z^+=PF_6^-$  の化合物) を、ジクロロメタンとジエチルエーテルとの混合物から再結晶したときの収率 68% で得た。この生成物の分析値は、融点 148~50°C, NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.7~8.3 (m-10H), 3.50 (q-4H), 1.33 (t-6H) であった。

1, 4-ビス (1-オキソ-2- (ジメチルスルホキソニウム) エチル) ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート

窒素雰囲気中で、テトラヒドロフラン 18 部に溶解したテレフタロイル クロリド 8.5 部を 30 分かけて、テトラヒドロフラン中のジメチル

スルホキソニウム メチリド 0.4 M 溶液 300 部に滴<sup>加</sup>した。混合物を 1.5 時間攪拌した後、沈殿の生成が終了するまで塩化水素ガスを泡立つように吹き込んだ。次いで混合物をさらに 1 時間攪拌し、固形分を濾過して集め、減圧乾燥した。

この固形分のサンプル 5 部を水 50 部とともに攪拌し、水 100 部中のヘキサフルオロヒ酸カリウム 15 部の溶液を加えた。この混合物を 30 分間攪拌した後、固形分を濾過して集め、メタノールから数回再結晶した。これにより、実質的にトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネートを実質的に含まない目的生成物 (式 VI において、 $R^7 = p\text{-COCH}_2\text{S}^+(\text{CH}_3)_2 = \text{O}$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $R^8 = \text{C}_6\text{H}_4$ 、 $p = 1$ 、 $R^9 = R^{10} = \text{CH}_3$ 、 $R^{10} = R^{11} = \text{H}$ 、 $r = 1$ 、 $Z^+ = \text{AsF}_6^-$  の化合物) を淡黄色結晶として得た：融点  $188 \sim 90^\circ\text{C}$ 、NMR (アセトン- $d_6$ )  $4.20 (s-12H)$ 、 $6.30 (s-4H)$ 、 $8.32 (3-4H)$ ；I. R. (KBr ディスク)  $3020$ 、 $2930$ 、 $1685$ 、 $1405$ 、 $1310$ 、 $1235$ 、 $1035$ 、 $980$ 、

1, 4-ビス (1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート

前記の方法で製造した 1, 4-ビス (1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジクロリドとトリメチルスルホキソニウム クロリドとの混合物 5 部を水 100 部と攪拌し、この懸濁液にヘキサフルオロアンチモン酸カリウム 18 部を何回かに分けて添加した。さらに 30 分攪拌した後、得られた 1, 4-ビス (1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート (式 VI において、 $R^7 = p\text{-COCH}_2\text{S}^+(\text{CH}_3)_2 = \text{O}$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $R^8 = \text{C}_6\text{H}_4$ 、 $p = 1$ 、 $R^9 = R^{10} = \text{CH}_3$ 、 $R^{10} = R^{11} = \text{H}$ 、 $r = 1$ 、 $Z^+ = \text{SbF}_6^-$  の化合物) とトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネートの混合物を濾過して集め、減圧乾燥した。

ドデシルメチルベンジルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

950, および  $700\text{cm}^{-1}$ ; UV (エタノール)  $\lambda_{\text{max}} = 311\text{nm}$

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

タケバヤシ (TaKebayashi) 等が「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」、1973 年、第 809 頁に記載した方法で、 $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンを銅アセチルアセトネートの存在下でジフェニルスルホキシドと反応させてジフェニルスルホキソニウム フェナシリドを製造した。このイリドのトルエン中の溶液に沈殿の発生が終了するまで塩化水素ガスを通じた。この沈殿を濾過して集め、減圧乾燥して水に溶解した。等モル量のヘキサフルオロリン酸カリウムの水溶液を加え、15 分間攪拌した後、沈殿したジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート (式 VI において、 $R^7 = \text{H}$ 、 $R^8 = \text{C}_6\text{H}_4$ 、 $p = 1$ 、 $R^9 = R^{10} = \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $R^{10} = R^{11} = \text{H}$ 、 $r = 1$ 、 $Z^+ = \text{PF}_6^-$  の化合物) を集めて減圧乾燥した。

米国特許第 3196184 号明細書に記載された方法で、ドデシルメチルベンジルスルホキソニウム メトスルフェートを製造した。水に溶解したこの塩の溶液に、水に溶解したヘキサフルオロリン酸カリウムの当量を加えた。これにより分離した油状物を集めて乾燥し、赤外線吸収スペクトル分析によって目的のヘキサフルオロホスフェート (式 VI において、 $R^7 = \text{H}$ 、 $R^8 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ 、 $p = 0$ 、 $R^9 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $R^{10} = \text{CH}_3$ 、 $r = 1$ 、 $Z^+ = \text{PF}_6^-$  の化合物) であることを確認した。

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート

ジメチルフェナシルスルホキソニウム クロリドとトリメチルスルホキソニウム クロリドとの混合物のさらに別のサンプル 5 部を水 50 部に溶解し、攪拌しながらヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム 6.7 部を添加した。30 分後に沈殿した固形分を濾過して集め、水洗し、減圧乾燥した。

これにより、ジメチルフェナシルスルホキソニ

ウム ヘキサフルオロアンチモネート (式Ⅳにおいて  $R^7=H$ 、 $R^8=C_6H_4$ 、 $p=1$ 、 $R^9=R^{10}=CH_3$ 、 $R^{11}=R^{12}=H$ 、 $r=1$ 、 $Z^-=SbF_6^-$ の化合物) とトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアスチモネートとの混合物 8 部を得た。

トリフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

アセトン 157 部、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート 4 部、炭酸ナトリウム 848 部および m-クロロペルオキシ安息香酸 17.2 部よりなる混合物を 20℃ で 24 時間攪拌した。水 500 部中のチオ硫酸ナトリウム 40 部の溶液を添加した。減圧でアセトンを除去し、トリフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートを濾過して集め、50℃ で減圧乾燥した。かくして得られた目的生成物 (式Ⅳにおいて、 $R^7=H$ 、 $R^8=C_6H_4$ 、 $p=0$ 、 $R^9=R^{10}=C_6H_5$ 、 $r=1$ 、 $Z^-=PF_6^-$ の化合物) の分析値は、融点 233~238℃、NMR (アセトン- $d_6$ ) 7.8~8.3 (m); I. R. (KBrディスク) 3100, 3070,

1450, 1225, 1080, 840, 760, 730, 685 $cm^{-1}$ ; UV (エタノール)  $\lambda_{max}$  232nm および 270nm であった。

トリス (ジメチルフェナシルスルホキソニウム) ホスフェート

窒素雰囲気中でジメチルスルホキシド 360 部中のトリメチルスルホキソニウム ヨーゾド 143 部の溶液中に、水素化ナトリウム 1.95 部を添加した。混合物を攪拌し、水素ガスの発生が終了した時、トルエン 20 部中の無水安息香酸 7.6 部の溶液を加えた。混合物をさらに 1 時間攪拌した後、固体のトリメチルスルホキソニウム ベンゾエートを分別して除き、母液から溶媒を減圧留去した。母液からの残渣を熱トルエンで 4 回抽出し (各回 50 部のトルエンを使用)、次いでトルエン抽出液を合せて塩化水素ガスを数分間通じた。トルエンをデカントして除き、残存する固形分をエーテルで洗浄した。

この固形分 (すなわち、ジメチルフェナシルスルホキソニウム クロリド) のうち 50 部を

水 50 部に溶解し、この溶液にリン酸銀 2.97 部を加えた。この混合物を 1 時間攪拌した後、沈殿した塩化銀を分別して除き、水を留去して目的のトリスルホキソニウム オルトホスフェート (式Ⅳにおいて、 $R^7=H$ 、 $R^8=C_6H_5$ 、 $p=1$ 、 $R^9=R^{10}=CH_3$ 、 $R^{11}=R^{12}=H$ 、 $r=3$ 、 $Z^-=PO_4^{3-}$ の化合物) を回収した。

#### 実施例 1-6

下記表に示すようなエポキシ樹脂とスルホキソニウム塩との組成物を製造し、ブリキ板上に厚さ 10  $\mu m$  のフィルムとして 8 cm の距離から中圧水銀アーク灯 (80w/cm) によって 5 秒間、または実施例 3 の場合は 30 秒間、実施例 5 の場合は 60 秒間照射した。各実施例で硬い透明なフィルムが得られた。

実施例 番号	エポキシ樹脂		スルホキソニウム塩	
	化合物名	部	化合物名	部
1	2,2-ビス (p-グリシジルオキシフェニル) プロパン	98	ジメチルフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	2
2	2,2-ビス (p-グリシジルオキシフェニル) プロパン	98	ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	2
3	2,2-ビス (p-グリシジルオキシフェニル) プロパン	98	(ジエチルアミノ) ジフェニルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	2
4	2,2-ビス (p-グリシジルオキシフェニル) プロパン	99	1,4-ビス (1-オキソ-2- (ジメチルスルホキソニウム) エチル) ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート	1
5	2,2-ビス (p-グリシジルオキシフェニル) プロパン	99	ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	1
6	3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサシカルボキシレート	98	ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	2

#### 実施例 7

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部および 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル-3,4-

ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート98部の混合物をブリキ板上で厚さ10 $\mu$ mのフィルムとして実施例1~6に記載した方法で5秒間照射した。ベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 8

ビニルエーテルの代りに市販のフェノールホルムアルデヒドレゾール(フェノールとホルムアルデヒドのモル比(U:F)1:1.6)を使用して実施例7の方法を繰返した。5秒間の照射の後に硬いベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 9

ジメチルフェナシルスルホキシニウム クロリドとトリメチルスルホキシニウム クロリドとの混合物4部を使用し、そしてビニルエーテルの代りに市販の尿素-ホルムアルデヒド樹脂(樹脂形成固形分含量70%、U:Fのモル比1:1.8)96部を使用して実施例7の方法を繰返した。5秒間の照射によって、ベタツキのな

のガラス板は互いに永久接着した。

#### 実施例 13

前記の方法で製造した1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキシニウム)-エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネートとトリメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロアンチモネートとの混合物1部を、2,2-ビス(p-グリシジルオキシフェニル)プロパン99部と混合し、この組成物をブリキ板上で厚さ10 $\mu$ mの層にして実施例1~6に記載した方法で10秒間照射した。硬い、ベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 14

ドデシルメチルベンジルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート2部を、2,2-ビス(p-グリシジルオキシフェニル)プロパン98部と混合し、この組成物をブリキ板上で厚さ10 $\mu$ mの層とし、実施例1~6に記載した方法で30秒間照射した。ベタツキのないコーティングが得られた。

い耐溶剤性のコーティングが得られた。

#### 実施例 10

触媒としてトリス(ジメチルフェナシルスルホキシニウム) ホスフェート4部を使用して実施例9の方法を繰返した。5秒間の照射によって、同様にベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 11

ビニルエーテルの代りに、市販のメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(実質的にヘキサ(メトキシメチル)メラミンである)を使用して実施例7の方法を繰返した。このフィルムを5秒間照射した後、120℃で15分間加熱して硬化を完了させた。硬い、耐溶剤性のコーティングが得られた。

#### 実施例 12

実施例4で製造した組成物の一部を、厚さ1mmのガラス板上で厚さ10 $\mu$ mの層とし、上から同様のガラス板を重ね、全体を80w/cmの中圧水銀アーク灯で照射した。30秒間照射した後2枚

#### 実施例 15

ジメチルフェナシルスルホキシニウム ヘキサフルオロアンチモネートとトリメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロアンチモネートとの混合物2部を、2,2-ビス(p-グリシジルオキシフェニル)プロパン98部と混合し、この組成物を実施例1~6と同様に照射した。10秒以内にベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 16

2,2-ビス(p-グリシジルオキシフェニル)プロパン10部、 $\gamma$ -ブチロラクトン0.2部およびトリフェニルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート0.1部の混合物をブリキ板上に層とし、実施例1~6に記載した方法で12秒間照射した。透明な、硬い、ベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 17

エポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサノールボキシレートを使用し、トリフェニルスルホ

キソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.2 部を使用して実施例 16 の操作を繰返した。4 秒間の照射によって透明な、硬い、ベタツキのないコーティングが得られた。

#### 実施例 18

本実施例は多価アルコールとのヘテロ硬化（共硬化）の例である。

3, 4-エポキシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシクロヘキサンカルボキシレート 100 部、市販のステレン-アリルアルコール共重合体（水酸基含有量 3.56 当量/g）75 部および 1, 4-ビス（1-オキソ-2-（ジメチルスルホキソニウム）エチル）ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート 1.5 部よりなる組成物をブリキ板上で厚さ 10 μm のコーティングとし、次いで中圧水銀アーク灯で照射した。10 秒間で耐溶剤性のコーティングが形成された。

#### 実施例 19

本実施例は、エポキシ樹脂組成物を最初に光重合させ、次いで加熱して該組成物中にさらに

ルホキソニウム）エチル）ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート 2 部および 2, 2-ビス（p-グリシジルオキシフェニル）プロパン 98 部よりなる組成物をブリキ板上で厚さ 10 μm のフィルムとした。この層を 400 w の高圧金属ハライド水晶灯で 2.2 cm の距離から照射した。2.5 分間照射後にベタツキのないフィルムが得られた。前記組成物の別の一定量にビレン 0.6 g を添加した。この混合物を前記と同じ条件で厚さ 10 μm のフィルムとして照射し、1.25 分照射後にベタツキのないコーティングを得た。このフィルムはアセトンで剥離しなかった。

#### 実施例 21

本実施例はフォトレジストの製造例である。

2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのジグリシジルエーテル 1 g、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタンのテトラグリシジルエーテル 4 g、臭素含有フェノールで軟化的 50℃まで前駆させた、エポキシ含量 2 当量/g の 2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェ

ニル）プロパンのジグリシジルエーテル 5 g およびジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.2 g をシクロヘキサノン 10 g 中の溶液とした。この組成物で銅張り積層板をコーティングし、溶媒を蒸発させ、厚さ約 10 μm のフィルムを形成した。このフィルムを 500 w 中圧水銀灯を使用し、2.2 cm の距離からネガを通して 10 分間照射した。照射後、トルエン中で画像を現像し、未照射部分を洗い去って銅上に良好なレリーフ画像を形成した。次いで、コートされた部分はそのまま残してコートされていない部分を 3.5℃の塩化第二鉄水溶液（4.1% w/w FeCl<sub>2</sub>）で蝕刻した。

2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパンのジグリシジルエーテル（エポキシ含量 5.1 当量/g）75 部、フェノール-ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル（エポキシ含量 5.6 当量/g）25 部、ボロントリクロリド-トリメチルアミン錯体 4 部およびジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部よりなる液状組成物をガラス布の含浸に使用し、この含浸したガラス布の両面を 80 w/cm の中圧アーク灯で 8 cm の距離から 10 秒間照射した。得られたプレプレグの 10 cm 平方の試験片を 1.05 MN/cm<sup>2</sup> の圧力で 200℃で 1 時間加圧して、6 層の積層物を製造した。このガラス 62% よりなる積層物は、406 MN/cm<sup>2</sup> の曲げ強さを示した。

#### 実施例 20

本実施例は増感剤も使用した例である。

1, 4-ビス（1-オキソ-2-（ジメチルス

ニル）プロパンのジグリシジルエーテル 5 g およびジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.2 g をシクロヘキサノン 10 g 中の溶液とした。この組成物で銅張り積層板をコーティングし、溶媒を蒸発させ、厚さ約 10 μm のフィルムを形成した。このフィルムを 500 w 中圧水銀灯を使用し、2.2 cm の距離からネガを通して 10 分間照射した。照射後、トルエン中で画像を現像し、未照射部分を洗い去って銅上に良好なレリーフ画像を形成した。次いで、コートされた部分はそのまま残してコートされていない部分を 3.5℃の塩化第二鉄水溶液（4.1% w/w FeCl<sub>2</sub>）で蝕刻した。

特許出願人

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人

専 優 美（ほか 1 名）

## 手 続 補 正 書

昭和 56 年 6 月 3 日

特許庁長官 一審判長殿

## 第 1 頁の続き

優先権主張 ⑫1980年 7 月 19 日⑬イギリス  
(GB)⑭8023690⑬1980年 12 月 13 日⑭イギリス  
(GB)⑮8040003⑯発 明 者 エドワード・アーヴィング  
イギリス国ケンブリッジ・シー  
ビー 5 0 エイエヌ・パーウエ  
ル・スワツファムロード 41

1. 事件の表示 昭和 56 年 特 許 願 第 33060 号

2. 発 明 の 名 称 光重合性組成物およびその重合法

3. 補 正 す る 者

事件との関係 特許出願人

名 称 テパーガイギー アクチエングゼルシャフト

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区神田駿河台 1 の 6、主婦の友ビル

氏 名 (6271) 尊 優 美  
(ほか 1 名)

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 「自 発」

6. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補 正 の 内 容

(1) 明細書第 16 頁第 7 行～第 8 行の

「R<sup>2</sup>は……芳香族基を表わし、」を次の  
とおり補正する。「R<sup>2</sup>はアルキル基、シクロアルキル基または  
置換アルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は脂肪族基および芳香族基から選ばれる  
複素環または縮合環状構造を形成する多  
価の有機基を表わし、」

(2) 同第 54 頁第 9 行の「アジボグアナミ」を

「アジボグアナミン」と補正する。